

Alguns Contributos da Nanotecnologia para a Sustentabilidade dos Materiais de Construção

Hugo J.R. Oliveira¹, F. Pacheco Torgal², L. Bragança³

¹Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, a37999@alunos.uminho.pt

²Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, torgal@civil.uminho.pt

³Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, bragança@civil.uminho.pt

RESUMO

Os avanços nanotecnológicos atingem inúmeras áreas da ciência, mas no âmbito da sustentabilidade dos materiais de construção os progressos embora importantes são escassos e acima de tudo objeto de reduzida divulgação. O presente artigo sintetiza uma avaliação do estado da arte relativa a alguns dos contributos da nanotecnologia para a sustentabilidade dos materiais de construção. No mesmo se aborda a compreensão dos compostos gerados durante a hidratação do cimento Portland, o aumento da resistência e da durabilidade de argamassas e betões pela adição de nanopartículas e nanotubos e de que forma a adição de nanopartículas pode contribuir para a autolimpeza, a purificação do ar e a capacidade bactericida em materiais construtivos por via do efeito fotocatalítico. O presente artigo aborda ainda os últimos desenvolvimentos da nanotecnologia com vista à eficiência energética, nomeadamente pela produção de isolamentos térmicos de elevado desempenho, janelas com baixa condutibilidade térmica, vidros com transmitância variável e materiais de mudança de fase mais eficientes.

Palavras-chave: Nanotecnologia, durabilidade, nanopartículas, propriedades fotocatalíticas, eficiência térmica

INTRODUÇÃO

Embora a indústria construtiva seja indispensável à boa vivência Humana, as transformações exercidas em prol das infraestruturas necessárias, implicam um consumo total de energia e recursos na ordem dos 40% em todo o mundo. A energia e recursos mais utilizados no ciclo de vida dos edifícios, principalmente em materiais construtivos, além de contribuírem para a produção de vastas quantidades de CO_2 equivalente para a atmosfera e resíduos que maioritariamente não possuem solução de reciclagem, também provêm em grande percentagem de fontes não renováveis. Este panorama é particularmente grave no presente contexto das mudanças climáticas e é expectável que piore bastante devido ao exponencial crescimento demográfico e à aparição de mais países em rápido desenvolvimento.

Com uma produção de quase $10 km^3/ano$, o betão continuará a ser a curto e a médio prazo o material mais consumido no Planeta Terra [1]. O ligante mais utilizado na produção do betão devido acima de tudo ao seu baixo custo e à existência de grandes reservas na natureza é o cimento Portland e embora represente uma enorme fatia das emissões de CO_2 do betão [2] é o mais sustentável quando comparado com as restantes soluções [3]. Contudo o betão de cimento Portland tem o problema de ser relativamente permeável e passível a ataques químicos, colocando em causa a integridade e durabilidade dos elementos construtivos e das armaduras inerentes. A título de exemplo Mora [4] referiu que o aumento da durabilidade do betão de 50 para 500 anos significa uma redução do seu impacto ambiental 10 vezes inferior.

Uma das maiores preocupações atuais está direcionada para o combate à insalubridade do ar interior, que segundo Roodman & Lenssen [5] afeta 30% das construções mais recentes e pode causar inúmeras doenças aos ocupantes, inclusive doenças respiratórias ou mesmo cancro. As operações de limpeza e manutenção de edifícios são também uma fonte de gastos adicionais e podem por vezes comprometer a segurança dos trabalhadores. Além disso a ausência de eficiência térmica e energética dos edifícios, principalmente dos mais antigos, constitui uma fonte acrescida de poluição, nomeadamente pela produção e consumos excessivos de energia, resultantes das enormes perdas térmicas verificadas. No caso de Portugal, em que a energia é 60% importada e na sua maioria provem de fontes não renováveis com elevadas produções de CO_2 [6], em que o consumo energético no sector dos edifícios aumenta 7% ao ano e é acompanhado por desperdícios que se traduzem em 1000

milhões de €/ano [7], os benefícios da eficiência térmica e energética dos edifícios são um bom meio para se atingir enormes diminuições em custos e na poluição produzida.

Neste contexto o desenvolvimento sustentável impõe, por uma questão de ecoeficiência, que os materiais construtivos sejam de futuro mais duráveis, leves e baratos, usem menos recursos, evitem ao máximo a manutenção, materiais tóxicos e com elevadas emissões de GEE e contribuam para um ambiente interior mais saudável. No presente artigo são referidos os contributos recentes da nanotecnologia, área que envolve a produção com dimensões e precisão entre 0,1 e 100 nm [8], para a ecoeficiência de alguns materiais construtivos (betão, vidros, cerâmicos, revestimentos e isolamentos) mencionados no resumo do presente artigo, nomeadamente os que proporcionam mais durabilidade, poupanças económicas, viabilidade no processamento e na construção, salubridade para os ocupantes, leveza e menor poluição.

UTILIZANDO A NANOTECNOLOGIA PARA UMA MELHOR COMPREENSÃO DOS PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

As propriedades fundamentais dos compósitos de cimento Portland (resistências mecânicas, fendilhação, retração, fluência, permeabilidade e ductilidade) são na opinião de Corr & Shah [9] condicionados pelas propriedades evolutivas dos seus constituintes entre a nano e a meso-escala, principalmente durante a fase de silicatos de cálcio hidratados (CSH) [10] que engloba a formação quase amorfa do gel CSH e dos cristais de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). Os compostos do CSH atrás referidos são os principais alvos da lixiviação do cálcio, que origina a grande porosidade e permeabilidade dos betões de cimento Portland através da descalcificação da estrutura molecular do gel CSH e da dissolução dos cristais de $Ca(OH)_2$. A presença de cálcio no gel CSH é muito importante pois não só preenche os seus defeitos estruturais como também evita que o cálcio migre para o líquido e dissolva o $Ca(OH)_2$.

Tendo em conta a complexidade da hidratação do cimento Portland, as conquistas da nanotecnologia vieram permitir que as propriedades físico-químicas e quânticas, as estruturas moleculares e a cinética da água sejam identificadas com mais rigor, usando tanto recursos matemáticos como tecnológicos. Os modelos empíricos usados no passado tais como a mecânica quântica ou a dinâmica molecular, embora um pouco ultrapassados, ainda têm o seu contributo racional nas investigações levadas a cabo atualmente, mas devem evoluir no sentido de se adaptarem melhor à complexidade e novas exigências dos compósitos de cimento Portland [11]. Existem também *softwares* informáticos como por exemplo o GULP code ou o HydratiCA, que combinam vários modelos de formulação teórica e através de probabilidades e cálculo numérico solucionam as questões de modelação molecular e cinética do líquido das fases de hidratação do cimento Portland, com poucos erros. Os instrumentos de medição e controlo da nanoescala, como é o exemplo do microscópio de varredura de eletrões, ajudou a ciência nanotecnológica e os investigadores a verem e compreenderem fenómenos que outrora eram desconhecidos, ou então acrescentaram clareza aos estudos já existentes, mas as suas funcionalidades não facultam as propriedades físico-químicas e mecânicas dos produtos de hidratação do cimento Portland. As técnicas nucleares e de raio-X fornecem informações quantitativas e estruturais sobre as fases hidratadas e anidras do cimento Portland e também detalhes sobre a estrutura de poros, além disso a ressonância magnética pode também fornecer informações sobre a dinâmica do líquido de hidratação do cimento Portland.

Recentemente emergiu uma nova técnica capaz de calcular as propriedades mecânicas dos materiais em nanoescala. Este ensaio, chamado de nanoindentação, aplica uma carga crescente com um deformador de propriedades conhecidas, num material desconhecido e a partir da deformação resultante, podem fazer-se estimativas que levam à obtenção das propriedades elásticas do material. Shah *et al.* [12] calcularam através de nanoindentação de 2ª geração, a probabilidade do módulo de elasticidade para os principais compostos de hidratação (anteriormente descobertos por Constantinidis & Ulm [13]) em matrizes de cimento Portland comum ou com diferentes adições (sílica de fumo e nanotubos de carbono) e chegaram a resultados entre 5 a 10 GPa para a fase porosa, entre 10 a 20 GPa para a fase LD-CSH, entre 20 a 30 GPa para a fase HD-CSH e entre 30 e 40 GPa para a fase $Ca(OH)_2$. Os autores concluíram que a quantidade de cada composto de hidratação alterna com o tipo de adições e com a formulação da matriz, além disso repararam que uma maior quantidade de HD-CSH em matrizes de cimento Portland favorece a densidade da mistura resultando na melhoria das suas propriedades mecânicas finais. Gaitero *et al.* [14] afirmaram também que quanto maior for a fração de HD-CSH, maior será a resistência do compósito de cimento Portland à lixiviação do cálcio.

ADIÇÕES DE NANOPRODUTOS PARA O AUMENTO DA RESISTÊNCIA E DURABILIDADE DE ARGAMASSAS E BETÕES DE CIMENTO PORTLAND

A produção e purificação dos nanotubos de carbono (CNT) é complexa e exige em todos os possíveis métodos de síntese elevadas temperaturas [15], além disso possuem características de atração muito fortes entre si, o que condiciona a boa dispersão na matriz e pode resultar em resistências mecânicas piores que os compósitos sem adições. Existem várias técnicas de dispersão de CNT em matrizes de cimento Portland, mas as mais comuns e eficientes são a dissociação ultrassônica numa solução de etanol, propanol ou aquosa com polímeros que atuam como dispersores (ex. ácido poliacrílico).

Através das excelentes propriedades de condução elétrica dos CNT, Yu [16] provou que a adição de CNT com múltiplas paredes em compósitos de cimento Portland, torna possível a medição em tempo real das tensões internas ocorridas em todo o elemento, devido às variâncias registadas na resistência elétrica, originadas pelas tensões compressivas. Makar [17] observou no seu recente trabalho que se pode reforçar estruturalmente e desviar as nano/microfissuras comuns no gel CSH, através de adições de CNT de camada singular em cimento Portland. Li *et al.* [18] adicionaram 0.5% de CNT tratados com ácido carboxílico em argamassas de cimento Portland e obtiveram um acréscimo das resistências à flexão e à compressão aos 28 dias de 25 e 19% respetivamente, quando comparadas com a argamassa simples. Konsta-Gdoutos *et al.* [19] concluíram que a percentagem ótima de 0.048% em massa de cimento Portland de CNT longos na matriz, provocava o mesmo aumento ($\approx 30\%$) da resistência à flexão e módulo de elasticidade que o dobro da percentagem de CNT curtos, pelo que se torna muito mais económico atendendo ao elevado preço dos CNT, que rondam os 20 a 1000 €/g [6].

Algumas nanopartículas tais como a nano-silica, a nano-argila, o nano-titânio, o nano-ferro, entre outras, devido à sua nano dimensão e elevada reatividade aumentam a trabalhabilidade, a quantidade de HD-CSH, a impermeabilidade, a ação pozolânica e a segregação das matrizes de cimento Portland, aceleram as reações de hidratação e ainda melhoram a zona de transição interfacial entre os agregados e a pasta cimentícia, tornando assim os betões mais duráveis e mais rápidos a atingir elevadas resistências mecânicas. Para que tais expectativas sejam atingidas é necessária a boa dispersão das nanopartículas pela matriz de cimento Portland, nomeadamente através de misturadores de elevada rotação [20]. Sobolev *et al.* [21] afirmam que a percentagem ótima das nanopartículas tem influência nas propriedades finais do compósito cimentício, pois as quantidades exageradas na matriz ($>5\%$ em massa de ligante) ocupam a sua superfície do cimento e atrasam a reação da água com o clínquer.

He & Shi [22] utilizaram as nanopartículas atrás mencionadas para testar a permeabilidade do ião cloreto em argamassas de cimento Portland e concluíram que a permeabilidade aos cloretos diminui de forma proporcional à maior área específica das nanopartículas, daí os melhores resultados ($\approx 65\%$ menos permeáveis) terem acontecido quando se adicionou nano-silica e nano-argila (98% montmorilonite) à mistura.

Li *et al.* [23] provaram que a adição de 4% de nano-silica por massa de cimento Portland em betões contendo 50% de cinzas volantes, resulta em aumentos na temperatura da hidratação de 19% e também nas resistências aos 3 dias de 81%, recuperando assim dos problemas habituais. Também em betões contendo 45% de escórias de alto-forno, percentagens de 4% de nano-titânio em massa de cimento Portland reduzem a permeabilidade do compósito [24]. Hosseini *et al.* [25] comprovaram que betões produzidos com agregados reciclados e 3% de nano-silica em massa de cimento Portland resultam em resistências à compressão superiores aos betões com agregados regulares.

Gaitero *et al.* [14] comprovaram que a utilização de nanopartículas de sílica de preferência no estado coloidal, correspondendo a 6% em massa de cimento, permite reduzir a lixiviação do hidróxido de cálcio, por reduzir a porosidade e a permeabilidade, por transformar o hidróxido de cálcio em gel CSH (reação pozolânica) menos suscetível à lixiviação e pela estabilização do cálcio na estrutura molecular do gel CSH, não o deixando migrar para a solução aquosa que é onde este dissolve o hidróxido de cálcio. Kuo *et al.* [26] concluíram que uma percentagem menor que 1% de montmorilonite orgânica modificada em argamassas de cimento poderia aumentar as resistências à flexão e compressão em 10% e 40% respetivamente, e ainda reduzir o coeficiente de permeabilidade cem vezes quando comparados com o provete simples de cimento Portland e areia. Na tabela 1 estão representadas outras nanopartículas de menor área específica e suas principais propriedades para os betões e argamassas de cimento Portland.

Tabela 1 - Propriedades mais importantes em compósitos de cimento Portland, resultantes da adição das diversas nanopartículas abaixo listadas nas matrizes e suas percentagens ótimas (P) em massa de ligante. As propriedades assinaladas com (*) referem-se aos 28 dias de cura.

Adições	P	Propriedades resultantes
	5%	Permite o autodiagnóstico de cargas
Nano-ferro	1%	*Aumenta a resistência à compressão em $\approx 15\%$ e a resistência à flexão em $\approx 20\%$ e reduz a permeabilidade ao ião cloro
Nano-alumina	1%	*Aumento no módulo de Young e $\approx 27\%$ na resistência à flexão
Nano-zinco	1%	*Aumento da resistência à compressão na ordem dos 37%. Menor porosidade e trabalhabilidade
Nano-crómio	1%	*Aumento das resistências à flexão e à compressão na ordem dos 30%. Fortalece a formação do gel CSH e aumenta a densidade
Nano-cobre	<4 %	Melhoram a resistência à tração de betões autocompactáveis recuperando dos efeitos negativos do superplastificante carboxílico

MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO COM PROPRIEDADES CATALÍTICAS E SUPER-HIDROFÍLICAS FOTO-INDUZIDAS

A fotocatalise heterogénea é uma reação eletroquímica capaz de acelerar a oxidação e redução de moléculas que estão sobre a superfície ativa de alguns semicondutores (ex. ZnO, CdS, TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_2), através da incidência de energia radiante na faixa UV [27]. A decomposição dos poluentes que podem ser orgânicos (ex. VOC, NOx, SOx, fuligem), inorgânicos (ex. HCN e H_2S), poliméricos (ex. ácidos carboxílicos) e biológicos (ex. algas, vírus, bactérias e fungos) são efetuados por radicais livres altamente reativos, que são produzidos pela oxidação/redução da água e do oxigénio em contacto com a superfície, que quando iluminada gera buracos oxidantes e eletrões redutores. Os radicais-livres hidroxilos (HO^\bullet), superóxidos (O_2^-) e hidroperóxido (HO_2^\bullet) decompõem a maior parte dos poluentes orgânicos existentes na Terra gerando essencialmente CO_2 , H_2O e outros minerais [28]. O semiconductor mais estável quimicamente, mais barato e mais usado pela sua elevada eficiência fotocatalítica é o nano dióxido de titânio (rutilo, anátase ou mistura), mas este tem a desvantagem de só poder absorver e ser excitado pela luz UV com comprimento de onda inferior a 387nm, que ocupa apenas 4% a 6% da radiação solar global [29]. A elevada área específica e reatividade resultantes da síntese do nano dióxido de titânio são também uma mais-valia para a eficiência das propriedades fotocatalíticas.

A autolimpeza só é bem-sucedida se os subprodutos da decomposição fotocatalítica e os detritos noturnos acumulados na superfície dos elementos construtivos forem evacuados convenientemente, pois o bloqueio da radiação UV reduz a eficácia da fotocatalise. O mecanismo que ativa este precioso trabalho chama-se capacidade super-hidrofílica e é o responsável pela diminuição gradual do ângulo de contacto entre a água e a superfície iluminada do dióxido de titânio, repelindo da superfície ativa os poluentes, a água e gotículas de óleo. Esta propriedade está dependente da existência de inclinação, radiação UV suficiente e a presença de água (ex. chuva ou lavagem). Existem vidros produzidos com nano- TiO_2 que atualmente já são comercializados (ex. SGG Bioclean®, Pilkington Activ™ e Radiance Ti®) e que asseguram a durabilidade das películas, a autolimpeza e o anti-embaciamento (figura 1-A). Segundo Diamanti *et al.* [30] a dosagem média de TiO_2 (1 a 15%) nas matrizes cimentícias ou o uso de cimentos de autolimpeza (figura 1-B) na totalidade do elemento, fazem com que estes produtos sejam até seis vezes mais caros do que os produtos convencionais.



Figura 1-A) Comparação entre vidros normais e com a capacidade de autolimpeza e anti-embaciamento. B) Igreja Dives in Misericordia em Roma construída com betão fotocatalítico (fotógrafo: Liao, 2006)

As alternativas mais baratas e eficientes são usar apenas uma camada de curta espessura de argamassa fotocatalítica [31], ou por outro lado a produção de películas finas [16]. Diamanti *et al.* [30] introduziram uma camada de nano- TiO_2 à base de tinta em argamassas de cimento Portland e concluíram que a película proporcionou uma diminuição de 80% do ângulo de contacto da água em relação ao provete simples, mas exibiu grandes inconvenientes de adesão e durabilidade com o substrato poroso do compósito.

Folli *et al.* [32] prepararam duas matrizes de cimento Portland branco com 3% de partículas de anátase, numa mistura usaram partículas de diâmetros de ≈ 170 nm (A) enquanto na outra tinham ≈ 17 nm (B). Os autores concluíram que a porosidade superficial e o tipo e tamanho de poluente a decompor têm influência no diâmetro ótimo de anátase a utilizar, ou seja, a anátase A foi a ideal para adsorver e reagir com moléculas maiores (no caso em estudo foi usada a rodamina B), enquanto a anátase nanométrica foi a ideal para decompor NO_x .

Yu [16] utilizou blocos de betão com uma película à base de TiO_2 em passeios pedonais bastante transitáveis na cidade de Quioto e constatou que após quatro meses, a eficiência fotocatalítica dos blocos na decomposição de NO e NO_2 era mais reduzida que nos primeiros dias, devido aos detritos e sujidade acumuladas na superfície dos blocos. O autor concluiu que a solução mais indicada é o posicionamento vertical dos elementos, afastados da passagem Humana e animal. A eficiência da purificação do ar no exterior poderá baixar muito com o tempo, devido à frequência e poder das intempéries comuns [33] ou devido à carbonatação em compósitos de cimento Portland pois origina a perda das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 [34]. Martinez *et al.* [35] compararam a eficiência fotocatalítica de películas de TiO_2 em sol-gel aplicadas na superfície de betão e vidros, para a degradação de NO_x e concluíram que nos vidros ao contrário do betão, a fotodecomposição de NO_x decresceu bastante com a formação de NO_2 , devido à competição entre os poluentes e a água molecular na superfície adsorvente e pouco porosa do vidro fotocatalítico. Neste contexto conclui-se que a elevada porosidade dos materiais é uma mais-valia para a purificação do ar.

Auvinen & Wirtanen [36] e mais recentemente Geiss *et al.* [37] alertaram para a perigosa utilização de tintas fotocatalíticas à base de aditivos orgânicos, principalmente no interior dos edifícios, pois além de não decompor bem alguns COV, são originados novos produtos nocivos da interação química dos aditivos orgânicos mais comumente utilizados em tintas, com o TiO_2 . Os principais produtos nocivos originados pela tinta fotocatalítica são os COV: formaldeído, acetona, propanol, butanol e acetaldeído com concentrações de 110, 30, 20, 50, 210 $\mu g/m^3$, respetivamente. Myoung *et al.* [38] usaram minerais não metálicos (5% de ilite, 15% de TiO_2 e 14% de CaO_3) num ligante com mais cinco polímeros diferentes, para produzirem um laminado sobre papel convencional com auxílio de uma prensa a 150°C. O resultado foi um papel de parede resistente à água, com emissões de COV cinquenta vezes inferiores ao papel de parede feito à base de PVC e com potencialidades de redução de formaldeído até 85% em 24h.

A esterilização de superfícies é cada vez mais uma necessidade em hospitais e laboratórios microbiológicos, mas mesmo ao nível doméstico a proliferação de fungos e microrganismos são uma das principais causas da deterioração dos materiais de construção no interior das habitações [6]. Mesmo no exterior, a aparição de colonizações biológicas principalmente em coberturas e beirais são também bastante habituais. Os microrganismos além de possuírem várias e diferentes camadas celulares têm também dimensões bastante maiores (a *E. coli* tem $\approx 3\mu m$) que os gases polutos, o que torna a porosidade num inconveniente e a elevada superfície foto-ativa numa mais-valia. Kühn *et al.* [39] concluíram que o espectro de radiação na faixa UV-A (320 a 400nm) é o melhor na decomposição fotocatalítica de microrganismos. Guo *et al.* [31] afirmam que o dióxido de titânio misturado em matrizes de cimento para a produção de argamassas e betões bactericidas, não produzem resultados satisfatórios, ao contrário do que acontece quando se produzem películas de TiO_2 sobre os mesmos materiais. Gazulla *et al.* [40] confirmaram a eficiência bactericida e de autolimpeza em telhas vitrificadas com uma película de TiO_2 em sol-gel, no combate a um microrganismo chamado *Oscillatoria sp.*, comum em partes de edificações bastante húmidas e de fácil agregação.

Chen *et al.* [41] compararam a eficiência de madeiras com uma película superficial de anátase com 6 nm de diâmetro no combate ao fungo *Aspegillus niger*, que é dos mais comuns e perigosos fungos da madeira. Os autores concluíram que embora na presença de iluminação artificial (lâmpadas negras UV-A com 8W) o efeito bactericida foi bom, o mesmo não sucedeu com a luz natural do interior dos edifícios. Para contornar este problema podem utilizar-se estratégias de processamento que aumente a absorvência luminosa e área específica do TiO_2 e/ou dopantes metálicos tais como a prata ou o cobre que pelas suas características

bactericidas melhoram a performance da fotocatalise na decomposição de microrganismos tanto no escuro como com radiação UV-A. Recentemente o TiO_2 tem sido revestido na superfície porosa dos CNT, pois segundo Zhang *et al.* [42] além da elevada área específica dos CNT, existe uma diminuição da recombinação dos pares elétrons-buraco na superfície do TiO_2 iluminado. Os mesmos autores produziram CNT com TiO_2 na sua superfície e posteriormente doparam o conjunto com nanopartículas de prata. O resultado foi a excelente capacidade bactericida contra a *E. coli* K-12, que mesmo no escuro só precisou de 10 minutos a mais do que com luz solar, para matar o mesmo número de colônias por mililitro.

CONTRIBUTOS DA NANOTECNOLOGIA PARA A EFICIÊNCIA TÉRMICA E ENERGÉTICA DOS EDIFÍCIOS

Ultimamente a comunidade científica tem-se esforçado em produzir novos isolamentos que combinem não só uma baixa condutibilidade térmica (U) como também a menor espessura possível, na tentativa de que as construções tenham cada vez menos massa, perdas térmicas, área bruta. Um dos melhores exemplos dos isolamentos de nova geração são os painéis térmicos em vácuo (VIP) pois combinam a boa eficiência térmica (condutibilidade térmica $<0.005 \text{ W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$) com a curta espessura (até 10 vezes mais finos que os isolamentos convencionais, figura 2-A), mas apresentam desvantagens relacionadas com a sua fragilidade e com as elevadas pontes térmicas. Os VIP, cuja estrutura interna em nano-poros os classifica no domínio dos nanomateriais são basicamente constituídos por um núcleo (normalmente sílica de fumo ou poliestireno), o qual é colocado a vácuo no interior de um painel [43].

A condução térmica gasosa reduz-se parcialmente a zero quando os diâmetros dos poros do material interno dos VIP passam a ser inferiores ao percurso médio livre das partículas de gás, fazendo com que estas batam de forma elástica na superfície dos poros sem transmitir energia, e não em outras moléculas gasosas [44]. Os mesmos autores afirmam que diminuindo o diâmetro dos poros do material interno dos VIP abaixo de 40nm, conduz a uma condução térmica de gases inferior a $4 \text{ mW}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ sem ser necessário utilizar pressões tão baixas quanto se usaria para materiais com poros maiores (poliestireno).

Um nano-material bastante estudado atualmente para isolamento térmico é a sílica de aerogel, caracterizado por uma estrutura reticulada de cadeias de SiO_2 com aproximadamente 95% de nano-poros abertos (com diâmetros entre 5 a 100 nm) cheios de ar [45]. Estes materiais possuem ainda a vantagem adicional de serem extremamente leves ($1 a 150 \text{ Kg}/\text{m}^3$), praticamente transparentes, não reativos e incombustíveis (figura 2-B), ao contrário dos isolamentos térmicos tradicionais (EPS, XPS e poliuretano) que emitem fumos tóxicos em caso de incêndio [46]. Jelle *et al.* [47] referem que o aerogel por si só tem uma excelente condução térmica que varia entre 13 a $14 \text{ mW}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ à pressão atmosférica ($\approx 1 \text{ atm}$), mas quando é submetido a uma pressão abaixo de 50mbar, facilmente se atinge valores de U abaixo de $4 \text{ mW}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$, contudo a sua elevada fragilidade, os custos elevados do aerogel e as pontes térmicas causadas pelo envelope, fazem com que este material não seja de todo aconselhado em VIP. Recentemente um novo produto chamado *Spaceloft*® (figura 2-C) foi desenvolvido pela Aspen Aerogels, Inc. e funciona como uma manta flexível de apenas 9mm, que produz a mesma condução térmica que isolamentos comuns muito mais grossos ($\approx 13 \text{ mW}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$).

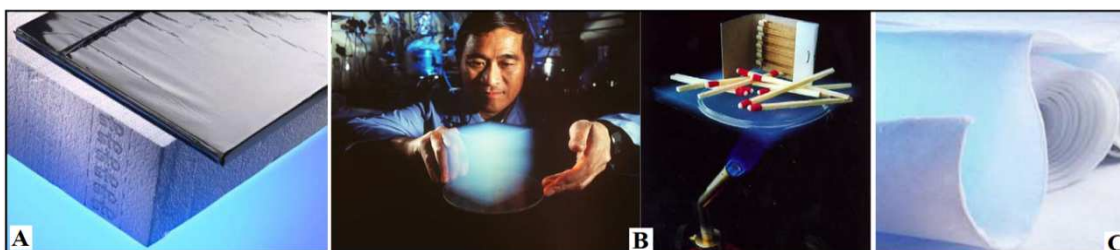


Figura 2- A) Comparação das espessuras entre XPS e os VIP em cima [47]. B) Sílica de aerogel [45]. C) Aerogel flexível da *Spaceloft*® [45].

Segundo Pacheco-Torgal [43] as janelas com vidros duplos comuns apresentam um valor de U igual a $3 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot^\circ\text{C})$ e as melhores soluções comerciais rondam os $1 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot^\circ\text{C})$, que por norma se traduzem em 50% as perdas globais médias de energia nos edifícios [48]. O aerogel é um bom material para ser usado no interior dos panos das janelas por três razões: Reduzem o valor de U das janelas, em segundo existe a possibilidade de se colocar a janela sobre a

ação do vácuo prevenindo a fragilidade do conjunto vidros mais aerogel e por último reduzem imenso a massa das janelas comparativamente com a normalidade [49]. Buratti & Moretti [50] estudaram a eficiência térmica de janelas de alumínio com vidro duplo (de 4mm cada e separados por 14mm) preenchidas com aerogel monolítico sob condições de vácuo (1000Pa). O resultado foi um valor de U igual a $0.63 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$, reduzindo em 55% as perdas térmicas quando comparado com janelas convencionais. Schultz & Jensen [49] produziram de raiz uma janela com dois vidros separados por 20mm preenchidos com aerogel monolítico muito eficiente e translúcido e sob a ação do vácuo, além disso tiveram especial atenção ao selante de forma a obterem reduzidas pontes térmicas. Os protótipos obtiveram um valor de U de $0.66 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ e 85% de transmitância luminosa.

Dada a ampla gama de condições de iluminação e brilho em edifícios, um vidro dinâmico, com transmitância ajustável oferece a melhor solução para as diferentes necessidades térmicas e luminosas dos espaços interiores [51]. Avanços recentes no âmbito dos materiais cromogênicos dão a possibilidade aos vidros de mudarem de transmitância através de quatro tipos de estímulo: elétrico (electocrômicos), gasoso (gasocrômicos), térmico (termocrômicos) ou fotônico (fotocrômicos), mas os que apresentam maior potencial para a aplicação futura em edifícios são os materiais electrocrômicos [43]. Baetens *et al.* [52] afirmam que os dispositivos electrocrômicos (figura 3-A) são constituídos por várias camadas, em que o potencial elétrico estimula a ida e volta transversal de eletrólitos coloridos entre os laminados, produzindo assim o efeito opaco se houver potencial elétrico. O produto base pode ser vidro ou acrílico revestido com uma película condutora transparente (ex. ITO), seguidos por uma ou várias camadas electrocrômicas. Posteriormente existem dois laminados sequenciais de condutores de iões (eletrólitos que dependendo do material electrocrômico podem ser os iões de: *Li, H, Na, e K*) e armazenadores de aniões ou a repetição espelhada das duas primeiras camadas. Os materiais electrocrômicos mais pesquisados são o WO_3 , NiO , MoO_3 , V_2O_5 e IrO_x , contudo o mais utilizado é o WO_3 [51].

Papaefthimiou *et al.* [53] investigaram os resultados da transmitância de 40 dispositivos electrocrômicos e concluíram que 15 deles apresentavam transmitâncias superiores a 0.7 para o estado translúcido e apenas 8 possuíam transmitâncias inferiores a 0.1 para o estado opaco. Segundo Baetens *et al.* [52] já existem algumas empresas que comercializam janelas electrocrômicas e embora ainda de tamanhos relativamente pequenos ($< 1.6 \times 2.6 \text{ m}^2$), apresentam normalmente 10 anos de garantia e vida útil de 30 anos ou 10^5 ciclos de alteração de transmitância. Papaefthimiou *et al.* [53] produziram em laboratório janelas de área $40 \times 40 \text{ cm}^2$ que continham três panos de vidro, dois em vácuo e outro com uma camada electrocrômica formada por uma película de WO_3 com 350nm de espessura e outra de 0.8mm com o eletrólito (figura 3-B). Os autores afirmam que a transmitância atingida na melhor janela foi de 0.63 para o estado translúcido e 0.02 para o estado opaco (precisou apenas de 100s para transitar de um estado para o outro) e o valor de U foi inferior a $0.86 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$. Bahaj *et al.* [54] referem que para escritórios que usam ar condicionado, as janelas electrocrômicas evitam 19 a 26% dos consumos elétricos, enquanto Piccolo [55] afirma que se pode reduzir em 50% os ganhos de calor usando janelas electrocrômicas substituindo as convencionais.

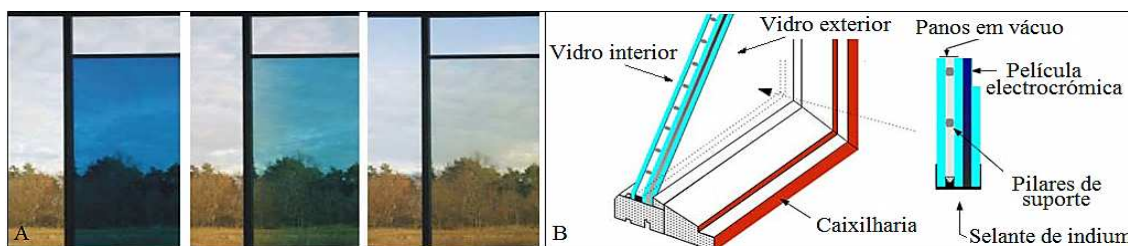


Figura 3 -A) Sequência de comutação das janelas electrocrômicas da Geisimat. B) Esquema da janela produzida por Papaefthimiou *et al.* [53]. A) <http://www.gesimat.de/elektrochrom.htm>

O uso de materiais de mudança de fase (PCM) na indústria construtiva representa não só um enorme potencial para a poupança em necessidades energéticas como também poderá vir a suprimir os problemas que resultam da leveza e da menor espessura das novas construções sustentáveis e que conduzem a uma fraca inércia térmica em edifícios [56]. Parameshwaran *et al.* [57] concordam que a área específica das nanopartículas é tão grande que facilitam imenso o problema do fraco armazenamento e da libertação energética lenta dos PCM, se usados juntos. Hong *et al.* [58] produziram dois tipos de nano-cápsulas feitas por um lado com nano-

silica (cápsula) e índio (núcleo) e por outro com um polímero (cápsula) e parafina (núcleo). Ambas as nano-cápsulas apresentaram coeficientes de transferência de calor mais elevados, 60% no caso das nano-cápsulas de sílica e índio e 75% para as nano-cápsulas de polímero e parafina. Yavari *et al.* [59] utilizaram 4% de grafeno misturado no polímero 1-octadecano, que é um excelente PCM pois não é tóxico, é leve e derrete a $\approx 66^\circ\text{C}$ e verificaram um aumento de $\approx 140\%$ na condução térmica e apenas uma redução de $\approx 15\%$ na entalpia do PCM. A eficiência do grafeno misturado no PCM supera os resultados da adição de nano-prata e CNT.

CONCLUSÕES

A determinação da estrutura molecular, das propriedades mecânicas e quânticas dos compostos, da cinética da água e das reações químicas ocorridas durante as fases de hidratação do cimento Portland são fundamentais para o combate eficaz às suas habituais patologias e para que se conheçam formas de elevar a sua eficiência através de adições e novos processos de síntese. Conclui-se que as adições de nanotubos de carbono e nanopartículas em betões de cimento Portland contribuem para betões de elevadíssimo desempenho, ideais para construções de grande porte e que necessitem de betão que atinja elevadas resistências num curto espaço de tempo. Além disso aumentam a impermeabilidade que é um fator chave na durabilidade teórica destes compostos, inibindo os ataques químicos. As propriedades fotocatalíticas contribuem para materiais de construção com novas capacidades, que outrora eram impossíveis de conseguir e que trazem enormes benefícios económicos, ambientais, estéticos e de salubridade aos futuros edifícios. Contudo o uso quase exclusivo do TiO_2 e os seus problemas relacionados com a curta absorção do espectro luminoso, condicionam a fotocatalise em algumas das suas aplicações, por isso necessitam de mais investigação e também a procura de novas soluções mais ecoeficientes. Existe a necessidade de se estudar melhor as propriedades adesivas do nano- TiO_2 às superfícies porosas do betão, devido à fraca aderência e durabilidade das películas. O aerogel não pode ser utilizado isoladamente ou em VIP enquanto for um material frágil. A utilização de aerogel em janelas reduz os problemas atrás mencionados e contribui muito para a eficiência térmica da área envidraçada, mas a sua transmitância não é regulável e pode condicionar um pouco a boa visibilidade dos ocupantes, ao contrário das janelas electrocrómicas que podem ser consideradas inteligentes pois adaptam-se às exigências visuais, térmicas e luminosas dos edifícios. As transmitâncias das janelas electrocrómicas encontradas no mercado e aquelas que ainda estão em fase de investigação, variam entre 1% a aproximadamente 90%, mas nenhuma delas é capaz de produzir este intervalo de valores por si só. A produção de nano-PCM provou atingir melhorias consideráveis que tornam mais viável a sua utilização, contudo ainda não se registam investigações sobre a utilização destes materiais em dispositivos construtivos, muito menos se sabe qual a verdadeira eficiência em escala piloto ou real. Os produtos nanotecnológicos já conhecidos são ainda muito caros (CNT, nanopartículas, aerogel) e difíceis de produzir em massa com a qualidade desejada, mas prevê-se que o constante investimento e novas descobertas sejam alcançadas para tornar a própria nanotecnologia mais sustentável e acessível a todos sem perigos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gartner, E.; Macphee, D., A physico-chemical basis for novel cementitious binders. *Cement and Concrete Research* 41, pp.736–749. (2011).
- [2] Pacheco Torgal, F.; Jalali, S. - *Betão eco-eficiente: O futuro da indústria do betão pronto*. Revista de Betão Pronto.APEB, 26 pp.22-27, (2011).
- [3] Scrivener, K.L., Nanotechnology and Cementitious Materials. *Nanotechnology in Construction 3 - Proceedings of the NICOM3*, by Bittnar et al. pp.37-42, (2009).
- [4] Mora, E., Life cycle, sustainability and the transcendent quality of building materials. *Building and Environment* Vol.42, pp.1329-1334, (2007).
- [5] Roodman, D.M.; Lenssen, N., *A Building Revolution: How Ecology and Health Concerns are Transforming Construction*. Worldwatch Institute, (1995).
- [6] Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S., *A Sustentabilidade dos Materiais de Construção*. Guimarães, Portugal: TecMinho, (2010, 2011).
- [7] Almeida, M., *A Nova Regulamentação Térmica RCCTE*. Guimarães, U.Minho, (2006).
- [8] Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S., Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of building materials. *Construction and Building Materials* 25, pp.582-590, (2011).

- [9] Corr, D.; Shah, S.P., Concrete materials science at the nanoscale, Applications of Nanotechnology in Concrete Design. Scotland, UK, (2005).
- [10] Jennings, H., The Colloid/Nanogranular Nature of Cement Paste and Properties. In Nanotechnology in Construction 3: Proceedings of the NICOM3, by Bittnar et al., (2009).
- [11] Garboczi, E.J., Concrete Nanoscience and Nanotechnology: Definitions and Applications. In Nanotechnology in Construction 3: Proceedings of the NICOM3, by Bittnar et al., (2009).
- [12] Shah, S.P.; Konsta-Gdoutos, M.S.; Mondal Z.S.; Metaxa, P., Nanoscale Modification of Cementitious Materials. In Nanotechnology in Civil Infrastructure, by Gopalakrishnan et al. Springer, (2009).
- [13] Constantinides, G.; Ulm, F.Z., The nanogranular nature of C–S–H. Journal of the Mechanics and Physics of Solids V. 55 (1), pp.64–90, (2007).
- [14] Gaitero, J.J.; Campillo; Guerrero, A., Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. Cement and Concrete Research V. 38 (8–9), (2008).
- [15] Bhushan, B., Introduction to Carbon Nanotubes. In Handbook of Nanotechnology, 2^o edition. Springer, (2007).
- [16] Yu, J.C., Deactivation and Regeneration of Environmentally Exposed Titanium Dioxide (TiO₂) Based Products. The Chinese University of Hong Kong, (2003).
- [17] Makar, J., The Effect of SWCNT and Other Nanomaterials on Cement Hydration and Reinforcement. In Nanotechnology in Civil Infrastructure, Gopalakrishnan et al. Springer, (2011).
- [18] Li, G.Y.; Wang, P.M.; Zhao, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. Carbon 43, (2005).
- [19] Konsta-Gdoutos, M.S.; Metaxa, Z.S.; Shah, S.P. Highly dispersed carbon nanotubereinforced cement based materials. Cement and Concrete Research V. 40 (7), (2010).
- [20] Gaitero, J.J.; Campillo, I.; Mondal, P.; Shah, S.P. Small Changes Can Make a Great Differences." Journal of Transportation Research Record 1, pp.1-5, (2010).
- [21] Sobolev, K.; Flores, I.; Torres-Martinez, L.M.; Valdez, P.L.; Zarazua, E.; Cuellar, E.L., Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials. In Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3, by Bittnar et al., (2009).
- [22] He, X; Shi, X. Chloride Permeability and Microstructure of Portland Cement Mortars Incorporating Nanomaterials. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, N^o 2070, (2008).
- [23] Li, H.; Xiao, H.; Ou, J., A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. Cement and Concrete Research V. 34 (3), (2004).
- [24] Nazari, A.; Riahi, S., TiO₂ nanoparticles effects on physical, thermal and mechanical properties of self compacting. Energy and Buildings 43, pp.995-1002, (2011).
- [25] Hosseini, P.; Booshehrian, A.; Delkash, M.; Ghavami, S.; Zanjani, M.K. Use of Nano-SiO₂ to Improve Microstructure and Compressive Strength of Recycled Aggregate Concretes. In Nanotechnology in Civil Infrastructure, by Gopalakrishnan et al., Springer, (2009).
- [26] Kuo, W.Y.; Huang, J.S.; Lin, C.H., Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars. Cement and Concrete Research 36 (5), (2006).
- [27] Benedix, R.; Dehn, F.; Quaas, J.; Orgass, M., Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials. (2000).
- [28] Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A., Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1, pp.1–21, (2000).
- [29] Cao, G.; Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, H., Synthesis and characterization of La₂O₃/TiO₂-x Fx and the visible light photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol. J. Hazard. Mater. 178, (2010).
- [30] Diamanti, M.V.; Ormellese, M.; Pedferri, M.P., Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. Cement and Concrete Research 38, pp.1349–1353, (2008).
- [31] Guo, M.; Ling, T.; Poon, C., TiO₂-based self-compacting glass mortar: Comparison of photocatalytic nitrogen oxide removal & bacteria inactivation. Building & Environment 53, (2012).
- [32] Folli, A.; Pade, C.; Hansen, T.B.; Marco, T.; Macphee, D.E., TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. Cement and Concrete Research. doi:10.1016/j.cemconres, (2012).
- [33] Ramirez, A.M.; Demeestere, K.; Belie, N.D.; Mäntylä, T.; Levänen, E., Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential. Building and Environment V. 45(4), pp.832–838, (2010).
- [34] Lackhoff, M.; Prieto, X.; Nestle, N.; Dehn, F.; Niessner, R., Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing. Applied Catalysis B: Environmental V.43(3), (2003).

- [35] Martinez, T.; Bertron, A.; Ringot, E.; Escadeillas, G., Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates. *Building and Environment* 46, (2011).
- [36] Auvinen, J.; Wirtanen, L., The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. *Atmospheric Environment* 42, pp.4101–4112, (2008).
- [37] Geiss, O.; Cacho, C.; Moreno, J.B.; Kotzias, D., Photocatalytic degradation of organic paint constituents-formation of carbonyls. Pp.107-112, (2012).
- [38] Myounga, S.; Junga, S.; Kima, E.; Junga, Y.; Namb, Y.; Kyoung, W., Fabrication and characterization of eco-friendly functional wallpaper using nonmetallic minerals. *Progress in Organic Coatings* 64, pp.311–316, (2009).
- [39] Kühn, K.P.; I.F. Chaberny; Massholder, K.; Stickler, M.; Benz, V.W.; Sonntag, H.G.; Erdinger, L., Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light." *Chemosphere* 53, pp.71–77, (2003).
- [40] Gazulla, M.F.; Sanchez, E.; Gonzalez, J.M.; Portillo, M.C.; Orduña, M. Relationship between certain ceramic roofing tile characteristics and biodeterioration. *Journal of the European Ceramic Society* 31, pp.2753–2761, (2011).
- [41] Chen, F.; Yang, X.; Wu, Q., Antifungal capability of TiO₂ coated film on moist wood. *Building and Environment*, v. 44, pp.1088-1093, (2009).
- [42] Zhang, F.; Chen, M.; Oh, W.C., Photoelectrocatalytic properties and bactericidal activities of silver-treated carbon nanotube/titania composites. *Composites Science and Technology* 71, pp.658–665, (2011).
- [43] Pacheco-Torgal, F. O papel da nanotecnologia no contexto da eficiência energética do parque habitacional, *Revista Eng Civil Universidade do Minho* (2011) subm
- [44] Jelle, B.P.; Gustavsen, A.; Baetens, R., The path to the high performance thermal building insulation materials and solutions of tomorrow. *Journal of Building Physics* 34, (2010).
- [45] Baetens, R.; Jelle, B.P.; Gustavsen, A., Review: Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings* 43, pp.761–769, (2011).
- [46] Pacheco-Torgal, F.; Ding, Y.; Jalali, S., Properties and durability of concrete containing polymeric wastes (Tyre rubber and polyethylene terephthalate bottles): An overview. *Construction and Building Materials* Vol.30, pp.488-494 (2012).
- [47] Jelle, B.P., Review: Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities. *Energy and Buildings* 43, pp.2549–2563, (2011).
- [48] Ye, H.; Meng, X.; Xu., Theoretical discussions of perfect window, ideal near infrared solar spectrum regulating window and current thermochromic window. *Energy and Buildings*, (2012).
- [49] Schultz, J.M.; Jensen, K.I., Evacuated aerogel glazings. *Vacuum* 82, pp.723–729, (2008).
- [50] Buratti, C.; Moretti, E., Experimental performance evaluation of aerogel glazing systems. *Appl Energy*, doi:10.1016/j.apenergy.2011.12.055, (2012).
- [51] Lampert, C., Large-area smart glass and integrated photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76, (2003).
- [52] Baetens, R.; Jelle, B.P.; Gustavsen, A., Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, pp.87–105, (2010).
- [53] Papaefthimiou, S.; et al. "Development of electrochromic evacuated advanced glazing. *Energy and Buildings* 38, pp.1455–1467, (2006).
- [54] Bahaj, A.S.; James, P.A.B.; Jentsch, M.F., Potential of emerging glazing technologies for highly glazed buildings in hot arid climates. *Energy and Buildings* 40, pp.720–731, (2008).
- [55] Piccolo. Thermal performance of an electrochromic smart window tested in an environmental test cell. *Energy and Buildings* 42, pp.1409–1417, (2010).
- [56] Tyagi, V.V.; Kaushik, S.C.; Tyagi, S.K.; Akiyama, T., Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, (2011).
- [57] Parameshwaran, R.; Kalaiselvam, S.; Harikrishnan, S.; Elayaperumal, A., Sustainable thermal energy storage technologies for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, pp.2394– 2433, (2012).
- [58] Hong, Y.; Ding, S.; Wu, W.; Hu, J.; Voevodin, A.A.; Gschwender, L.; Snyder, E.; Chow, L.; Su, M., Enhancing Heat Capacity of Colloidal Suspension Using Nanoscale Encapsulated Phase-Change Materials for Heat Transfer. *Appl. Mater. Interfaces* 2 (6), (2010).
- [59] Yavari, F.; Fard, H.R.; Pashayi, K.; Rafiee, M.A.; Zamiri, A.; Yu, Z.; Ozisik, R.; Borca-Tasciuc, T.; Koratkar, N., Enhanced Thermal Conductivity in a Nanostructured Phase Change Composite due to Low Concentration Graphene Additives. *J. Phys. Chem. C* 115 (17), (2011).